






Original document

FILLER-CONTAINING POLYURETHANE COMPOSITION AND MANUFACTURE

Patent number: JP60210619
Publication date: 1985-10-23
Inventor: ARUTOUURU RAISHIYURU
Applicant: BAYER AG
Classification:
- international: C08G18/08; C08G18/65
- european:
Application number: JP19850009993 19850124
Priority number(s): DE19843402698 19840126

Also published as:

 EP0151938 (A)
 US4608397 (A)
 EP0151938 (A)
 DE3402698 (A)
 EP0151938 (B)

[View INPADOC patent family](#)

[Report a data error here](#)

Abstract not available for JP60210619

Abstract of corresponding document: **US4608397**

The invention relates to a process for the production of polyurethane(urea) compositions which contain lignite and/or peat bound in an abrasion-proof manner, which are preferably modified cationically and which have a very high water absorbability. The compositions are produced by reacting isocyanate-terminated prepolymers, which are preferably cationically modified, and which preferably have a functionality of more than 2.1, with more than the stoichiometric quantity of water in the presence of lignite and/or peat and optionally in the presence of organic and/or inorganic fillers and biomasses (living cells, living bacteria or enzymes). The corresponding polyurethane(urea) compositions contain up to 95% by weight of lignite and/or peat in the filler-containing polyurethane(urea) composition and are already swollen from production. The water absorbability (WAF) value thereof when suspended in water is from 33 to 97% by weight of water. The compositions can be used, in a form optionally containing biomasses incorporated therein, as carriers in microbial synthesis processes for the production of complicated organic compounds, or as carriers for the growth of plants.

Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide

⑫ 公開特許公報(A)

昭60-210619

⑤ Int.Cl.⁴C 08 G 18/08
18/65

識別記号

1 0 5
1 0 2

庁内整理番号

7019-4J
7019-4J

④ 公開 昭和60年(1985)10月23日

審査請求 未請求 発明の数 4 (全18頁)

⑭ 発明の名称 充填物-含有ポリウレタン尿素組成物およびその製造方法

⑮ 特 願 昭60-9993

⑯ 出 願 昭60(1985)1月24日

優先権主張 ⑰ 1984年1月26日 ⑱ 西ドイツ(DE) ⑲ P 3402698.3

⑳ 発 明 者 アルトウール・ライシ ドイツ連邦共和国 デイー5090 レーヴアークーゼン、エ
ユル イチ・ティ・フオン・ペーティンガー-シュトラセ

㉑ 出 願 人 バイエル・アクチエン ドイツ連邦共和国レーヴアークーゼン-バイエルヴェルク
ゲゼルシャフト (番地なし)

㉒ 代 理 人 弁理士 川原田 一穂

明 細 書

1. 発明の名称 充填物-含有ポリウレタン(尿素)
組成物およびその製造方法

2. 特許請求の範囲

(1) (A) イソシアネート基含有分が2〜12重量
%の少くとも一種の二および/または多官能性の
イソシアネート末端プレポリマと、

(B) 前記成分(A)の重量を基準として0〜50重
量%の有機ジ-および/またはポリイソシアネー
ト(A)+(B)の混合物のイソシアネート基含有分は
30重量%以下とする)と、

(C) 成分(A)および(B)の全イソシアネート基と反
応するのに必要な量よりも過剰であるような量の
水と、

(D) 成分(A)および(B)中のイソシアネート基の全
当量を基準として0〜50当量%の有機ジ-およ
び/またはポリアミンと、

(E) 成分(A)、(B)、(D)および(E)の水分を含まない
全重量を基準として0.1〜95重量%の亜炭、泥
炭およびそれらの混合物からなる群より選ばれた

群員と、

を反応させることを含む吸水率が33〜77重量
%のポリウレタン(尿素)組成物の製造方法。

(2) 前記成分(A)が、

(a) イソシアネート基と反応する二つまたはそ
れ以上の水素原子を含有しかつ分子量が400〜
12000の有機物質と、

(b) 前記成分(a)1モル当たりについて0〜5モル
の、イソシアネート基と反応する二つまたはそれ
以上の水素原子を有し分子量が32〜399の有
機物質と、

(c) 有機ジ-および/またはポリイソシアネー
トと、

を反応させることによって生成される前記特許請
求の範囲第1項記載の方法。

(3) 前記材料(a)がポリヒドロキシル化合物であ
る前記特許請求の範囲第2項記載の方法。

(4) 前記材料(a)の全ヒドロキシル官能度が2/
以上である前記特許請求の範囲第3項記載の方法。

(5) 前記材料(b)がヒドロキシル基を含有する前

配特許請求の範囲第2項記載の方法。

(6) 成分(a)および/または(b)がカチオン基またはカチオン基生成の可能な基を含有しかつカチオンの当量までの量のアニオン基を含有できる前記特許請求の範囲第2項記載の方法。

(7) 前記成分(A)が前記成分(a), (b)および(c)をカチオン基またはカチオン基生成の可能な基を含有しかつカチオンの当量までの量のアニオン基を含有できるポリマの存在下で反応させることにより生成される前記特許請求の範囲第2項記載の方法。

(8) 前記成分(A)のイソシアネート官能度が2/以上である前記特許請求の範囲第1項記載の方法。

(9) 前記成分(A)のイソシアネート含有分が2.5~8重量%である前記特許請求の範囲第8項記載の方法。

(10) 前記ポリウレタン(尿素)組成物が成分(A), (B)および(D)の1000g当りについてカチオン基またはカチオン基生成の可能な基10~3000ミリ当量を含有する前記特許請求の範囲第1項記載の方法。

(c) 第4級アンモニウム基または塩形成第3級アミノ基を含有する成分(a)および/または(b)および(d)芳香族ジイソシアネートと反応させることにより生成される前記特許請求の範囲第1項記載の方法。

(11) 成分(a)として疎水性ポリエーテルポリオールが用いられる前記特許請求の範囲第15項記載の方法。

(12) 成分(C)が亜炭粉末および/または微粉砕された黒色泥炭であって約50~90重量%の量で用いられる前記特許請求の範囲第1項記載の方法。

(13) 前記(D)が75~90重量%の量で用いられる前記特許請求の範囲第17項記載の方法。

(14) 成分(D)として亜炭粉末が用いられる前記特許請求の範囲第1項記載の方法。

(15) 有機および/または無機充填物(E)が反応混合物に対して加えられる前記特許請求の範囲第1項記載の方法。

(16) 前記充填物が海砂、鉄(II)および/または鉄(III)酸化物、マグネタイト、エアロジル、シリカ

(17) 前記カチオン基またはカチオン基生成の可能な基の量が成分(A), (B)および(D)の1000g当りについて30~1500ミリ当量である前記特許請求の範囲第10項記載の方法。

(18) 成分(C)が成分(A)および(B)の重量の2~60倍の量で用いられている前記特許請求の範囲第1項記載の方法。

(19) 成分(C)が亜炭粉末、黒色泥炭およびそれらの混合物からなる群より選ばれている前記特許請求の範囲第1項記載の方法。

(20) 成分(C)が15~95重量%の量で用いられる前記特許請求の範囲第1項記載の方法。

(21) 前記成分(A)が2.5~8重量%のイソシアネート基含有分を有し、かつ

(a) 全ヒドロキシル官能度が2/以上の多官能性の親水性および/または疎水性のポリエーテルポリオールと、

(b) 成分(a)1モル当りについて0~2モルの、分子量が62~254の低分子量ジ-および/またはポリオールとを

ルおよび水ガラスからなる群より選ばれ、そして前記充填物によってポリウレタン(尿素)組成物が水溶液中で浮ばないようになされる前記特許請求の範囲第20項記載の方法。

(22) 反応がバイオマスの存在下で行なわれる前記特許請求の範囲第1項記載の方法。

(23) 吸水率が約50~95重量%であり、亜炭および/または泥炭の含有分が15~95重量%、カチオン基またはカチオン基生成の可能な基の含有分が1kg当りについて30~1500ミリ当量であることを特徴とする亜炭および/または泥炭-含有ポリウレタン(尿素)組成物。

(24) カチオン基またはカチオン基生成の可能な基がポリウレタン(尿素)中に組込まれている前記特許請求の範囲第23項記載の組成物。

(25) 前記特許請求の範囲第23項記載の組成物を戸過または吸着手段として用いることを特徴とする戸過または吸着による水性媒質の処理方法。

(26) 前記特許請求の範囲第23項記載の組成物をバイオマスの担体として用いることを特徴とす

る有機化合物のバイオマスによる有機化合物への生物転換方法。

3. 発明の詳細な説明

大きな吸水性を有する充填物-含有ポリウレタンはドイツ特許公開公報第3/5/925号中において耐摩耗物-含有ポリウレタン水性ゲル(ヒドロゲル)の形態にあるものとして記載されている。前記公報においては、20~80重量%の耐摩耗物(たとえば、酸化アルミニウム、酸化セリウム、二酸化タングステン、炭化ホウ酸、炭化ケイ素、アスベスト粉末、黒鉛、ガラス微小球、雲母または短せん維など)ならびに場合によって殺菌剤、染料または着色顔料が用いられ、ポリウレタン(尿素)から得られる弾性のある耐摩耗性ゲルが生成される。これらの組成物は親水性のイソシアネート末端プレポリマ(すなわち、30重量%以上のオキシエチレン基を含有するポリオキシアルキレンエーテルから誘導されたもの)を水と反応させることにより調製される。ゲルの吸水性は出発物質として親水性の(すなわち、オキシエチレ

ン基を含有する)ポリエーテルポリオールを使用することによるものである。

ドイツ特許公開公報第2347299および252/265号には均質であるかまたはCO₂によってフォームの形に発泡され、そして界面活性剤または栄養物に加えて50重量%までの充填物(ケイ酸塩、シリカ、酸化アルミニウム、酸化スズ、三酸化アンチモン、二酸化チタン、黒鉛、黒鉛質炭素、レトルト炭素、カーボンブラック、粉碎セメント、着色顔料、せん維およびセルローズ粉末のような)充填物を含む水によって膨潤するポリウレタン(尿素)ゲルが記載されている。これらの公報においてもまたゲルの吸水性は主として40重量%以上のオキシエチレン部分を含む親水性のポリエーテル、ポリオールを使用することに基づいている。

ドイツ特許公開公報第3/03499号にはポリオールを分散剤として用いた実質的に無水のポリウレタンゲル組成物が記載されている。これらのゲル組成物は活性物質ならびに染料、顔料、無機せん

維、金属粉末、活性炭、セルローズ粉末およびシリカを含有する。この種のポリオール含有ゲルはそれらが水性懸濁物中において大量の分散したポリオールを放出するので水性環境での使用には適していない。

ポリウレタンヒドロゲル中に成長することのできる細胞を封入することも知られており、たとえばタナカ等の応用微生物学および生物工学欧州誌(Applied Microbiology and Biotechnology)

7巻(1979年)、51頁以降を参照されたい。ドイツ特許公開公報第2929872号中にも酵素活性物質の水性懸濁物を親水性のポリイソシアネートと混合することによる完全な細胞、細胞の断片または酵素のポリマ被覆によってブロックまたはビーズ形の酵素活性のある親水性のポリウレタン網状物を生成させた酵素活性物質の含有分の大きな親水性のゲル状または発泡した生物触媒の製造方法が記載されている。従来技術に関する他の刊行物については前記公開公報の7頁に記載されている。

従来技術のポリウレタンゲルにおいては、満足すべき吸水性を得るためにはポリオールを基質とする親水性のポリウレタンを大量のオキシエチレン部分を含むエーテルを用いて合成せねばならない。親水性の大きなポリエーテルポリオールを用いる際には、親水性のポリエーテルポリオール(通常大きな活性を示す)の反応性の問題および機械的なゲル強度の問題がしばしば生じる。さらにこのような組成物は比較的高価である。

亜炭および/または泥炭を充填物として用いることにより極めて大きな親水性を有する充填物を含有する耐摩耗性のポリウレタン(尿素)組成物を合成できることが発見された。また親水性のおよび/または疎水性のポリウレタン出発物成分をポリウレタン(尿素)の生成のために用いることもできる。これらの組成物はイソシアネート末端プレポリマ、亜炭および/または泥炭ならびに大過剰の水を好ましくは亜炭/泥炭の水懸濁物を用いて反応させることにより生成される。この反応においては、カチオン基またはカチオン生成基

(たとえば第三級アミノ基を含有する)を含むポリウレタン反応成分を用いるかまたは反応混合物にカチオンポリマを付加することがもっとも好ましい。反応の間に亜炭または泥炭のすぐれた濡れが得られる。さらに、亜炭または泥炭物質(好ましくは腐植酸)が充填物-含有組成物中にもっとも効果的な態様で保持され、したがって本発明の担体は通常亜炭または泥炭含有物質の場合におけるような滲出(たとえば腐植酸などの)を何等示さない。

本発明によれば、ポリウレタン(尿素)生成の間にバイオマスを加えそれによって生菌、活性細胞、細胞の部分または酵素を固定することは好ましくはないが可能である。

本発明の目的は、ポリウレタン基質の親水性(または吸水性)の大きな組成物であって、大量の充填物を使用する結果として耐摩耗性があり、機械的抵抗性を有しかつ低価格であってそれらの生成において親水性の大きなポリエーテルポリオール(大量のオキシエチレン基を含有する)の使

用に限定されない前記組成物を提供することにある。

すなわち、本発明は充填物-含有ポリウレタン(尿素)組成物の製造方法において、

(A) イソシアネート基含有分が2~12重量% (好ましくは2.5~8重量%)の少くとも一種の二および/または多官能性のイソシアネート末端プレポリマと、

(B) 前記成分(A)の重量を基準として0~50重量%の低分子量ジ-および/またはポリイソシアネート(A)+(B)の組合せのイソシアネート基含有分は30重量%以下とする)と、

(C) 水の量が成分(A)および(B)の全イソシアネート基と反応するのに必要な量よりも過剰でそして好ましくは(A)および(B)の重量の少くとも2倍ないし約60倍である水と、

(D) 成分(A)および(B)中のイソシアネート基の全当量を基準として0~50当量%の有機ジ-および/またはポリアミンとを、

(E) 成分(A), (B), (D)および(E)の水分を含まない

全重量を基準として0.1~95重量%、好ましくは1.5~92重量%そしてもっとも好ましくは50~90重量%の量の亜炭および/または泥炭、好ましくは亜炭粉末および/または微粉碎された黒色泥炭の存在下でかつ

(F) 随意に無機および/または有機充填物およびポリウレタン化学で公知の通常の添加物、触媒および助剤の存在下で

反応させて好ましくは小片状のそして水性媒質水におかれた際に耐摩耗性であって膨潤することができかつ非滲出性の充填物-含有ポリウレタン(尿素)組成物を生成させることからなる前記製造方法に関する。これらの組成物は30~97重量%の吸水率(WAF値)を有しそして好ましくは成分(A), (B)および(D)1000g当りについて10~3000、より好ましくは30~1500ミリ当量のカチオン基またはカチオン生成基の含有分を有している。

ここで用いられるプレポリマは好ましくは

(a) イソシアネート基と反応する二つまたはそ

れ以上の水素原子を含有しかつ分子量が400~10000の親水性および/または疎水性の有機物質好ましくはポリヒドロキシル化合物そして特に全官能度が2以上そしてもっとも好ましくは2.5以上であって官能度の上限が好ましくは6である多官能性ポリエーテルポリオールと、

(b) 前記成分(a)1モル当りについて0~5モル(好ましくは0~2モル)の、分子量が32~399(好ましくは62~254)であってイソシアネートと反応する二つまたはそれ以上の水素原子を有する有機物質、好ましくはジ-および/またはポリオールと

(c) 有機ジ-および/またはポリイソシアネート好ましくは芳香族ジイソシアネートとを反応させることによって好ましく調製される。

カチオン基あるいはカチオンを生成することのできる基を含有する形式の成分(a)および/または(b)を用いるかまたはカチオン基あるいはカチオンを生成することのできる基を有する(好ましくは第四級アンモニウム基あるいは塩生成第三級アミ

ノ基を有する)ポリマを成分(a)および/または(b)に対して付加することもできる。最も多くてカチオンの当量に対応する量までのアニオン基を含有する化合物を随意に用いることができる。カチオンまたはカチオン生成基のみを含有する化合物を用いることが好ましくこれらの基はP(尿素)中に組込まれる。

本発明の別の目的は本発明の特許請求の範囲に記載された方法によって得られ、亜炭および/または泥炭を含有しそして大きな吸水性を有するポリウレタン(尿素)組成物において、特に亜炭および/または泥炭の含有分が0.1~95、好ましくは15~75重量%であり、カチオン基含有分またはカチオン生成基含有分が1kg当り30~1500、好ましくは50~750ミリ当量であり、そして吸水率が33~97好ましくは50~90重量%であることを特徴とするポリウレタン(尿素)組成物を提供することにある。

本発明による亜炭および/または泥炭充填物はこのようにして好ましくはカチオンで変成された

ポリウレタン(尿素)マトリクス中に結合される。充填物-含有ポリウレタン(尿素)のほとんどのものは微粉砕されたもしくは粒状の形態にある。

本発明による組成物は有機化合物の製造のための生物転化法における担体(水中に容易に懸濁されかつ随意にそれらの中に混入されるバイオマスを含有する)として、大きな保水力を有する植物成長用の担体(随意に植物成長物質、肥料または種子を含む)として、フィルタ媒質としてまたは水不溶性の液体(たとえば原油)の吸着剤として用いることができる。

本発明によって用いられる成分(c)は泥炭、たとえば白色または黒色泥炭および亜炭である。種々の泥炭の中では黒色泥炭が好ましい。しかし本発明のためのもっとも好適な充填物は亜炭である(一般に残留水分含有量が60重量%以下そして好ましくは5~20重量%のいわゆる亜炭粉末と呼ばれるそれらの粉砕形態のもの)。泥炭および亜炭はそれらの大きな保水性のために疎水性のポリウレタン出発成分を基質とするようなポリウレ

タン(尿素)担体についてさえもそれらの吸水率を極めて効率的な態様で増大させるために極めて効果的な化合物である。極めて大きな吸水率を有する本発明の組成物が、亜炭または泥炭の機械的な構造およびそれらの保水効果のためにすぐれた特性を示すことが判明した。リグニット粉末がもっとも好ましい。それはたとえば約68%の炭素、53%の水素、25.7%の酸素および1.0%のチッソの含有分(乾燥物基準)によってすぐれた結果を与える。耐摩耗性の充填物-含有ポリウレタン(尿素)組成物を合成するためには少量のたとえば5~20重量%のポリウレタン(尿素)マトリクスしか必要ではない。泥炭および亜炭は亜炭または泥炭の乾燥物を基準として大量のたとえば150%以上の水を濡れた感触を伴わずに保持することができる。天然のままの亜炭からの亜炭粉末でも約40~60%の水を含む。亜炭または泥炭によって極めて大きな充填物含有量(すなわち極めて少量のポリウレタン(尿素)マトリクスしか含まない)が得られる。

特に好ましい具体例においては、充填物-含有ポリウレタン(尿素)は約50~95重量%の亜炭および/または泥炭を含有する。水分を含まない充填物-含有組成成分を基準として75~90重量%の亜炭/泥炭によってすぐれた結果が得られる。亜炭がもっとも好ましく用いられる。

他の通常の充填物(f)を好ましくは亜炭/泥炭の量の1/2以下の少量で加えることもできる。これらの他の充填物(f)、としては、たとえば、活性炭、木炭粉末、石炭粉末、コークス粉末、セルローズ粉末、コルク粉末、および100℃以上の温度で融解する微粉砕された有機物の蒸留残渣などが挙げられる。好ましい残渣はたとえば蒸留残渣を水中に導入して変質させ次いで粉砕することによって得られるトルイレンジイソシアネートの蒸留による蒸留残渣である。これらのTDI残渣は次いでアンモニア、ポリオールまたはポリアミノ化合物のような反応性水素を有する化合物による処理で随意に改質してもよい。多くの場合において、これらの残渣はなお少量のイソシアネート基または

反応性のあるイソシアネート転化生成物を含有している。この種の蒸留残渣はたとえばドイツ特許公開公報 2846814, 2846809 および 2846815 号中に記載されている。他の適当な蒸留残渣としてはアミン、フェノールおよびカプロラクタム等の高融点蒸留残渣がある。

石英、海砂、熱分解法シリカ(エアロゾル)、ケイ酸塩、アルミノシリケート、長石、酸化アルミニウム、軽石、ケイソウ土、シリカゾル、水ガラス、酸化カルシウム、炭酸カルシウム、バライト、石こうおよび顔料の形態におけるまたはマグネタイトとしての微粉碎された酸化鉄(鉄(II)および/または(III))のような無機充填物が組成物の表面活性および比重をある程度制御してそれらを水中で沈降させまたは懸濁させる(組成物はどうの場合でも表面に浮んではならない)ことができるような割合においてのみ好ましく用いられる。

ガラスせん維のようなせん維(たとえば無機せん維)または天然あるいは合成せん維(たとえば綿屑)もまた改質用の充填添加物として用いられ

る。

充填物(IV)および亜炭/泥炭(V)の粒径は一般に $0.5 \sim 1000 \mu\text{m}$ 、好ましくは $300 \mu\text{m}$ 以下そしてより好ましくは $100 \mu\text{m}$ 以下である。泥炭および亜炭は多くの天然せん維をも含有するので、特に活性炭、および無機物についてはそして石炭粉末あるいは木炭粉末については泥炭または亜炭に比較して粒径がより小さいことが好ましい。

充填物(IV)および亜炭/泥炭(V)の合計量は約 5 重量%、好ましくは 20 重量%以上そしてより好ましくは 40 重量%以上であって上限は 95 重量%好ましくは 90 重量%以下である。これらの量は水分を含まない充填されたポリウレタン(尿素)組成物に基づいて重量%で算出したものである。上限は充填度の大きなポリウレタン(尿素)組成物の粘稠度および摩耗抵抗性によって一般に定められる。

充填物(IV)および亜炭/泥炭(V)はポリウレタン(尿素)マトリックスの生成の間に種々の異なった態様で導入される。すなわち、それらは出発物質

の一つのものと混合してもよい。たとえば、それらをイソシアネート末端プレポリマに付加し、またはプレポリマに用いられる活性水素原子を含有する物質に付加し次いでポリウレタン(尿素)-生成反応を行ってもよい。しかし充填物(IV)および亜炭/泥炭(V)は好ましくはまず濡らされまたは水によってペースト状にされあるいは水中に分散される。次いでそれらに対してプレポリマが加えられる。充填物(IV)および亜炭/泥炭はそれによってかこまれかつ結合される。これと同時にポリウレタン(尿素)の合成が行われる。

(A) NCO プレポリマ

プレポリマのための出発成分はポリウレタン-生成出発成分用のものとして知られている。それらは下記の物質を含んでいる。

(a) プレポリマを生成するための出発原料としてはイソシアネート基に対して反応性のある二つまたはそれ以上の水素原子を含み分子量が $400 \sim 12000$ の有機物質が挙げられる。ジ-および/またはより高次の官能性の高分子量ポリオール

であって好ましくは官能度が 2/以上、好ましくは 2.5 以上(そして約 5 以下好ましくは 3.5 より大きくない)ものが好ましい。これらの高分子量ポリヒドロキシル化合物は $400 \sim 12000$ 、好ましくは $800 \sim 8000$ の分子量を有する。ポリエーテルはエステル基を含むポリヒドロキシル化合物に比較して長時間にわたっても加水分解に対して著しくより安定でいるので、ポリエステル、ポリカーボネートまたはポリラクトンよりも好ましい。

親水性のポリウレタンの合成に適したポリオキシアルキレンエーテルは比較的大量のたとえば 20 重量%以上(または 30 重量%以上またはさらに 40 重量%以上)で但し 85 重量%以下のオキシエチレン連鎖部分を含んでいる。これらのオキシエチレン基はポリエーテルの末端位置に不規則な分布でまたは好ましくはセグメント状の態様で含有される。ポリオキシアルキレンエーテルはまた少量のたとえば脂環式または芳香族基をも含有する。これらは脂環式ポリオールまたは芳香族化合物

(たとえば、ジオキシシクロヘキサンまたはハイドロキノン-ビス-オキシエチルエーテルあるいは4,4'-ジオキシ-ジフェニル-ジメチルメタン)のような開始剤を用いて生成させることができる。適当なポリオールはまた高次の官能性アルコールまたは蔗糖のアルコキシ化によっても合成される。オキシエチレン基3の多以下のポリエーテルが好ましい。

驚くべきことは疎水性のポリエーテルもまたプレポリマをつくるために用いられる。このような疎水性のポリエーテルは好ましいポリエーテル(たとえばそれ自体では親水性のポリウレタン(尿素)マトリクスを生じない少量のオキシエチレン部分(たとえば2の重量多以下)を含むかもしくは含まないポリオキシプロピレンポリオール)でもある。驚くべきことに、このようなポリエーテルならびに亜炭および/または泥炭から合成された担体系は大きな吸水率(WAF)を示しさらに一般に水性生物転化媒質中において改善された長時間の抵抗性を有する。これに対して、亜炭や泥

炭を用いずに石炭屑、カーボンブラックあるいは活性炭を用いると、このような表面活性炭がそれらだけでは大きな吸水率を生じ得ないので著しく吸水率の低い充填物-含有ポリウレタン(尿素)が得られる。プロピレンオキシド付加物を基質とするポリエーテルは本発明における好ましいポリエーテルである。しかし、ポリエーテルはたとえばエピクロルヒドリン、エポキシブタンまたはたとえばプロピレンオキシドとの混合物のようなその他のアルキレンオキシドを基質として生成させることもできる。疎水性のポリプロピレングリコールが本発明において特に好ましいことが判明した。

末端アミノ基を有するポリエーテルアミン(たとえば末端脂肪族アミノ基を有しかつ第二級ヒドロキシ基の加圧下でのアミノ化またはシアノエチル化および引続く還元によって得られるポリエーテル)、またはイソシアネート末端プレポリマのアルカリ加水分解によって生成される脂肪族そして好ましくは芳香族ポリエーテルアミンもまた

有用である。

比較的高分子量の化合物(a)はまた40重量多までの比較的高分子量のポリ付加生成物(たとえばヒドラジン水和物とトルイレンジイソシアネートとの反応生成物)を含有してもよい。いわゆるポリマポリオール、すなわちアクリロニトリルおよび(メタ)アクリルエステルを基質とする40重量多までのコポリマまたはグラフト(コ)ポリマを含有するものもまた有用である。

(b) プレポリマの生成にはまた低分子量の二価および/またはより多価の分子量32~399、好ましくは62~254の化合物も有用である。好ましいものはたとえばエチレングリコール;1,2-プロピレングリコール;1,4-ブタンジオール;2,3-ブタンジオール;ネオペンチルグリコール;2-メチル-プロパンジオール-1,3;ヘキサジオール-1,6;ドデカンジオール-1,12;分子量399以下の比較的親水性のジ-、トリ-、-テトラ-およびポリエチレングリコール;ジ-、トリ-およびテトラ-プロピレングリコール;またはジ-

トリ-およびテトラオキシメチレンジオールのようなジ-および/またはポリオールまたはアミノアルコールである。ビス-オキシエチル-アミン、ビス-2-オキシプロピルアミン、アミノ蔗糖または2-アミノプロパンジオール-1,3もまたアミノアルコールとして用いられる。

(b)の使用量は(a)/モル当たりについて0~約5モルである。NCOプレポリマの全官能度を調節するために三価のポリオール(b)を含ませてもよい。

合成の間にポリウレタン中にカチオン基またはカチオン生成基を同時に用いることが特に好ましい。第四級アンモニウム基、アミノ基、スルホニウム基またはホスホニウム基をカチオン基として用いることができる。第四級アンモニウム基または第三級アミノ基を含む化合物を用いることが好ましく、後者は次いでアンモニウムまたは塩の形態に転化される。加えられるカチオン基またはカチオン生成基の量は成分(A),(B)および(D)の1000g当たりについてカチオンまたはカチオン生成基が好ましくは10~3000ミリ当量である。すでに

四級化されているかまたは塩の形態に転化されている化合物を用いる際には、その上限は1000g当りについて一般に2000ミリ当量であるが、これはそうでないと反応の間の粘度が高くなりすぎるためである。1000g当りについて30~1500ミリ当量のカチオン基またはカチオン生成基が好ましく含有されそして1000g当りについて50~750ミリ当量のカチオン基またはカチオン生成基がもっとも好ましい。

カチオン生成化合物としては以下のものが好ましく用いられる。たとえば、N-メチル-ジ(エタノール)アミンまたは-(プロパノール)アミン；N,N-ジメチルアミノメチル-プロパンジオール-1,3；ビス-オキシエチルピペラジンのような第三級アミノ基を含むジオールまたはポリオール；たとえばトリエタノールアミンのようなより高次の官能性化合物；第三級アミノポリオールに基づいて出発するポリオキシアルキレンエーテルのような比較的高分子量の化合物。たとえば、テトラオキシーアンモニウムクロリドまたは-ア

ンモニウムメチルスルホネートを含むヒドロキシ官能性四級化合物も用いられる。N,N-ジメチルアミノエタノールのような末端第三級アミノ基を与える化合物を用いても場合によっては充分である。

驚くべきことに、このようなカチオン変成ポリウレタン(またはその他のカチオン変成高分子ポリマを付加された)を用いると、そうでなければ水溶性である亜炭または泥炭の成分、すなわち腐植酸その他の同様な酸、可溶性化合物が定量的に固定される。このように、大量の泥炭および/または亜炭を用いると、無色で完全に透明な水性相が得られる。これまでは泥炭または亜炭の水性系中での使用はこれらの安価な物質が水中においてpH5~7で直ちに溶解しまたはコロイド状に溶解するたとえば腐植酸あるいはそれらの先駆体などの多くの成分を相当な量で放出することによって水を褐色にしもしくはにどらせるという大きな欠点によって妨げられていた。

カチオンまたはカチオン生成ポリウレタン(尿

素)組成物の製造のための好ましい方法はカチオン基をそれらの中に含有するかまたは第三級結合チッ素のようなカチオン生成の可能な基を有するイソシアネート末端プレポリマを用いる方法である。たとえば塩化水素酸、リン酸または硫酸などのような通常の酸を塩の形成のために用いてもよい。しかし、場合によっては腐植酸によって塩を形成することでも充分である。

反応混合物に対して異った種類のカチオンポリマ(たとえばポリウレタンあるいはポリアクリレートまたはポリアミドの水性分散物)を加えてもよい。これらは含有されたまたは含有可能なカチオンの代りにあるいはそれに加えて用いられる。カチオン分散物を加える場合には、一般に充填度の大きなポリウレタン(尿素)組成物中に比較的少量だけを完全に吸収させることが可能である。分散物をあまり大量に加えすぎると、分散物の一部が水中に洗出されてしまう。非イオン性の充填度の大きなポリウレタン(尿素)担体物質に対して水性のカチオン分散物を後で加えることは可能ではあるがそれほど好ましくない。この形態においては、カチオン分散物は固定されず生物転換プロセス中の物質に対して凝集剤として作用することが多い。これに対して、これらのカチオン活性ポリマをイソシアネート反応に先立って水性相中に添加混合すること(たとえばポリウレタン(尿素)を生成するイソシアネートプレポリマと水との反応の前に)の方が著しくより有利である。水

性カチオンポリウレタンの分散物はその他のカチオン高分子ポリマよりも好ましい。カチオンポリマの付加は一般的に好ましくないばかりでなく技術的な欠点を示す場合もある。

カチオン基に加えて、カチオン基の当量までのまたは好ましくはそれ以下のアニオン基（たとえばスルホネート基）をポリマ中に存在させまたは（重合体の）添加物として存在させて両極性の系を生成させることもできる。アニオンをカチオン以上に過剰にすることは避けるべきである。

充填物含有度の大きなポリウレタン（尿素）組成物中におけるカチオン基は泥炭または亜炭の結合に対してのみでなくあらゆる付加的な充填物の摩耗抵抗性に対しても好ましい影響を及ぼす。さらに、イオンの荷電が使用される水の量においてイソシアネートの化合物の微細な分散の分布（さらには溶解をも）確実なものとし（一種の乳化剤作用）、したがってポリウレタンの好ましくない凝集は生じない。充填物(F)および亜炭または泥炭はむしろ生成されるポリウレタン（尿素）によって

規則的にとりかこまれる。

驚くべきことに、石英、海砂、または軽石粉末のような無機充填物がカチオン性ポリウレタンによってより一層大きな度合いでかつ耐摩耗性のある態様で結合されることも判明した。ポリウレタン（尿素）生成の間には無機充填物の沈降現象は生じない。水溶液中での生物的転化プロセスの間に組成物が浮遊しないよう組成物の比重を調節するために、一般的には無機充填物が加えられる。極めて微細に粉碎された（ $0.1 \sim 10 \mu\text{m}$ ）無機充填物はまた組成物の比表面積をも増大させる。酸化鉄は酸素の伝達に好ましい影響を及ぼす。無機充填物は一般に亜炭および／または泥炭に加えて改質を生じさせる量だけで用いられる。

(c) プレポリマの製造にはまた有機ジ-および／またはポリイソシアネートが必要である。例としてはヘキサンジイソシアネート；ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート；イソホロンジイソシアネート；等が挙げられる。トルイソンジイソシアネートおよびそれらの異性体混合物などのよう

な芳香族、ジ-およびポリイソシアネート；ジフェニルメタン-4,4'-および／または2,4'-および／または2,2'-異性体；そして随意に粗製ホルムアルデヒド／アニリン縮合生成物（ポリアミン混合物）のホスゲン化によって生成される形式のものであって、未蒸留排出生成物として用いることのできる比較的高分子量のポリフェニルポリメチレンポリイソシアネートが好ましい。スルホン基を含むポリイソシアネートも用いられる。

しかし、実質的にあらゆるジ-および／またはポリイソシアネートを用いることができる。適当なポリイソシアネートはたとえばドイツ特許公開公報第2832253号中に詳細に記載されている。種々の成分の例もまたこの公報中に記載されている。

これらの反応性成分は過剰量のジ-および／またはポリイソシアネートと反応させられてNCO基含有分がNCO 2～/2重量部、好ましくは2.5～8重量部そしてもっとも好ましくは2.5～6重量部であるイソシアネート末端プレポリマ(A)が生成

される。この反応は通常の方法で、たとえばこれらの成分を50～100℃の温度でプレポリマが生成されるまで加熱することにより行われる。

イソシアネート末端プレポリマ(A)の全官能度は好ましくは少なくとも2/そして好ましくは2.5とすべきである。すなわち、プレポリマを作るのに用いられる成分の少なくとも一つのものが二官能性以上のものでなければならない。

(B) プレポリマAはこの(A)の50重量部までの量の低分子量ジ-および／またはポリイソシアネートと、NCO基含有分が30重量部以下そして好ましくは20重量部以下の(A)+(B)の混合物が生成されるまでさらに混合してもよい。プレポリマの生成のために異ったイソシアネートを用いてもよい。同一のポリイソシアネートを用いる場合には、プレポリマ(A)の生成の間にポリイソシアネートが対応する大きな比率で用いられる。

大きなNCO含有分の混合物を用いる場合には、充填度の大きなポリウレタン（尿素）の生成の間に、得られる反応生成物のNCO基含有分が2～/2

重量多となるような量で末端OH基を含むポリエーテルポリオールまたはポリエーテル-ポリウレタンプレ付加物が加えられる。

(C) プレポリマ(A)または(A)と(B)との混合物は全てのイソシアネート基と反応するのに必要な量よりも過剰な量のそして好ましくは化学量論的な量よりもはるかに大きな量の水と反応させられる。かかる量の水は充填物(F)および亜炭/泥炭(G)のペーストまたは分散物をつくるために好ましく用いられる。次いでNCOプレポリマが添加混合される。このようなプレポリマは比例する量の水中に分散される。プレポリマは一般に充填物および亜炭/泥炭を完全に濡らすと共にとりかこみ次いで水によって比較的ゆるやかに硬化して(ゾーまたはポリアミンが加えられるときはより迅速に)ポリウレタン(尿素)マトリクスを生成する。この水との反応は反応温度を上げることによって数分間に短縮される。

添加物および/または助剤としてはポリウレタン化学で通常の任意の種類の物質が用いられる。

(尿素)担体が湿気を呈する多少ゲル状の膨潤した形態として(発泡形態も生じ得る)存在する。一方、疎水性プレポリマを基質とする本発明により生成される担体組成物は乾燥状態を呈し、したがってゲル状生成物とは明らかに異なっている。それらは良好な耐摩耗性および驚くべきほど大きな吸水率(WAF)を示す。さらにそれらはゲルは異なって小塊状の直ちに使用できる形態として直接生成される。したがって疎水性プレポリマを基質とする担体が好ましい。場合によっては親水性および疎水性のプレポリマの混合物を用いることも塊状の生成物をつくるために極めて効果的である。また本発明の生成物はたとえばドイツ特許公開公報第2347299号; ドイツ特許第2521277; 2521265号; ドイツ特許公開公報第3/03500、3/03564および3/51925号中に記載された形式の方法および出発成分から生成することもできる。

ポリウレタン(尿素)組成物を生成するための好ましい方法は過剰量のイソシアネートおよび疎水性および/または親水性のポリヒドロキシル-ま

このような物質としてはたとえば安定剤、UV-吸収剤、分散剤、乳化剤、シリコン誘導体、染料および顔料が挙げられる。第三級アミン、金属触媒またはスズ触媒のような通常のポリウレタン触媒も触媒として用いられるが、これは多くの場合において必ずしも必要ではない。

また、反応混合物(D)中に有機ゾーおよび/またはポリアミンを含ませることもできる。このようなアミンは成分(A)および(B)の全イソシアネート当量を基準として0~50当量分の範囲の量で用いられる。このようなアミンを用いる場合には、極めて迅速な部分的な固化が生じる。例としてはエチレンジアミン、ジエチレントリアミン、ヘキサメチレンジアミン、4,4'-ジアミノジフェニルメタン、3,3'-ジメチルジフェニルメタン-4,4'-ジアミン、ジエチルトルエンジアミン(立体異性体)またはそれらの混合物、または分子量が3000までのポリエーテルポリアミンがある。

親水性の大きなプレポリマを用いる場合には、亜炭および/または泥炭を含有するポリウレタン

またはポリアミン化合物(好ましくはエチレンオキシド基を含むポリプロピレンエーテルポリオール)から生成されるNCOプレポリマ(A)、鎖長延長剤およびカチオン基またはカチオン基生成基を含有する化合物を用いることによる方法である。イソシアネート基と過剰量の水および存在する任意のアミノ基との反応の結果として、ポリウレタン(尿素)を生成するための反応が行われる。

充填物(F)および亜炭/泥炭(G)の懸濁または濡れ作用はまず過剰の水性相中で好ましく行なわれ、次いでプレポリマが計量混入される。

二重翼スクリュートラフのような連続動作する適当な混合装置中において、全ての成分がほとんど同時にまたは夫々が僅か二、三秒で加えられそこで強く攪拌することによってイソシアネート反応を直ちに開始させることができる。触媒の使用によっておよび/または昇温温度を用いることによって反応速度に影響を及ぼさせることもできる。イソシアネート反応の開始時点では、10~90℃の温度、そして好ましくは20~70℃の

温度が選ばれる。多くの場合においては、通常の室温が適している。充填物および亜炭および／または泥炭が完全に濡らされてからは反応温度を必要に応じて約90℃に上昇させてもよい。

すでに述べたように、水はポリイソシアネート化合物のための反応成分として必要なばかりではなく、親水性または疎水性のいずれのイソシアネート化合物が用いられるかにはかわらず比較的大過剰量で分散剤としても作用する。

得られた生成物は大きな吸水率、大きな保水能力、良好な耐摩耗抵抗性、水系中における良好な安定性および不溶解性および水相中において沈む傾向すなわち少なくとも懸濁性（すなわち非浮遊性）を有している。

最大の親水性は主として強く親水性である成分を用いることによって得られる。しかし親水性の強すぎるポリウレタン（尿素）は大部分のものが流動床中において十分な耐摩耗性がなく、また水中における長時間の貯蔵に関して充分に安定でない。

てこれらの粒子を緻密でただし透水性のある形できり囲む。

任意の反応体のための水の適当な量は一般に小規模な実験を行なうことによって決定することができる。すなわち高度に充填されたポリウレタン（尿素）組成物の約30～300gの量の予備的な試料が種々の常に大過剰量の水の存在下でイソシアネート成分および充填物の種類と量を変えることによって系統的に生成される。これらの試料はフリットまたは細孔を設けられた篩板を通して下部から空気を通過させられるようにした水を充填したカラム（たとえば直径約10～20cm）中における試験に付される。24時間内で水相についての摩耗性、沈降傾向、色および透明度を容易に決定することができる。生物学的転換プロセス中における生物活性化合物として用いられる担体材料の生成の間においてはすでに述べたように過剰量の水の存在および正確な計量供給が特に重要である。

高度に充填されたポリウレタン（尿素）の付形

本発明の組成物の吸水性は種々の方法によって得ることができる。一般に吸水率（WAF値）の大部分は亜炭または泥炭によって影響される。ポリウレタン（尿素）の前段の生成物は好ましくは出来るだけ少量でそして極力大きな結合力をもって使用される。

NCOプレポリマと充填物(F)および亜炭／泥炭(E)との反応の間に存在する水の量もまた極めて重要である。比較的少量の水の過剰量、たとえば疎水性NCOプレポリマ+充填物(F)および亜炭／泥炭(E)の80部当りについて20部の水を用いると、大きな流出率を有する微粉末化されたあるいは飛散性の生成物が生成される。かなり大量の水によってのみ疎水性のNCOプレポリマが充填物および亜炭／泥炭を結合して水を吸収することができそして本発明によって必要な性質を有する耐摩耗性の組成物を生成する。このNCOプレポリマ（特にカチオン変性の大きなもの）は充填物および亜炭／泥炭粒子を濡らすようにとり囲みそして次いで反応してポリウレタン（尿素）を生成しそれによ

工程は提供される用途のそれぞれのプロセス技術によって決定される。通常の切断あるいは造粒技術を用いて規則的もしくは不規則な塊状物を得、それによってブロック状、帯状、またはリボン状の生成物を形成することができる。場合によっては高度に充填されたポリウレタン（尿素）をバイオリアクタ中において吊下されあるいはらせん状に巻回されたフィルムの形として用いることができる。これらの場合には特に大きな表面を安定させるためにせん維の支持体を用いてもよい。

もっとも安価でかつ簡単な具体例においては、これらの担体は粒径が0.1～1.0cm好ましくは0.5～5cmの不規則な粒状物として用いられる。この目的のためには、帯状、ブロック状またはリボン状の実質的あるいは完全に反応された高度に充填されたポリウレタン（尿素）が通常のチョップまたは切断造粒機によって適当な大きさの小片に粉砕される。ここで生じる極めて微細な粒状物は洗浄の間に随意に単離および分離される。

プラフ翼あるいはパドルと同様な工具を備えた

混合機あるいは混合装置中でイソシアネート反応を行なう場合には後に行なわれる粉砕作業は一般に必要ではない。

本発明の水によって膨潤する担体組成物は一般に軟質で弾性的な耐摩耗性の粒子であって湿気を呈し水中に懸濁しかつ徐々に沈降する。

亜炭または泥炭の充填度の大きなポリウレタン(尿素)組成物が、たとえポリウレタン(尿素)組成物中に黒色泥炭および亜炭を封入したとしても、十分に耐摩耗性のある態様で生成されかつこのような好ましい影響を生物的転換に及ぼさせることができることは予想されないことであつた。

本発明によって用いられる担体は多くの通常の生物的転換法、たとえばデンプン粉からのクエン酸の製造、アシラーゼによるペニシリンGの加水分解による6-アミノペニシリン酸の生成、立体特異性生物活性化合物の製造あるいは蔗糖ビート産業における蔗糖含有水の醗酵等に適している。

ポリウレタン(尿素)中に混入される充填物(Ⅱ)および亜炭/泥炭(Ⅲ)は改善された生物転換法に対

して多くの点で有利な影響を及ぼす。充填物の種類およびポリウレタン(尿素)マトリックスの種類にしたがってポリウレタン(尿素)の機械的強度ならびに吸水率および保水性が改善される。溶解された転換すべき有機物質の生物活性同化能力が著しく増大される。さらにポリウレタン(尿素)中に結合された充填物あるいは充填物の混合物は最良の比重を維持するための制御体として同時に作用し、通常の容器中においての僅かな沈降傾向を有する担体の均一な分布または分散状態の維持が可能になる。多くのプロセスについてこれは特に重要でありそして前提条件とさえなる。

充填度の大きなポリウレタン(尿素)の吸水率の度合いは数時間あるいは数日の期間にわたって高度の吸水が大きな膨潤を伴って行なわれ、またはポリウレタン(尿素)組成物の生成の間においても比較的大量の水が分散相として存在し、したがって担体がすでに完全に膨潤しているように好ましく調節される。

ポリウレタンまたはその他のプラスチックにお

ける微生物の「その場での」含有は極めて注意深くかつ技術的な点でコストの高い条件が維持されたとしても繁殖性の細菌類の大きな損失ならびに大きな生物活性の減少を伴わずに行なうことはできない。製造条件は特に温度について制御されなければならない。しかしこの方法は好ましくなくそして一般に必要ですらないが、これは亜炭あるいは泥炭を含有するポリウレタン(尿素)担体組成物中でバイオマスが極めて効果的に成長するためである。

本発明による亜炭および/または泥炭を含有するポリウレタン(尿素)担体組成物の用途はこれらの大きな吸水率によるものである。これらの組成物はそれらが植物の栄養物を含有し、大きな含水分を有しかつ肥料を含有し得るので植物のための土壌調節剤としてまたは根付けの容易な特別な成長担体として用いることができる。

組成物の製造の間に種子を加えることもできる。ここでこれらの種子は発芽されそしてたとえばパセリなどのためのプレートモールドとして用いた

りまたは植物床(layering)のための小片として用いられる。

これら組成物のその他の重要な用途は複雑な有機化合物の製造のための生物転換法における細菌あるいは酵素のための担体としての用途である。塊状の担体は反応あるいは醗酵蒸気から逡巡によって容易にとり出すことができる。

本発明を以下の実施例によってただしそれに限定されることなくさらに説明するが、ここにおいて全ての部および百分比は別記しない限り重量単位である。

実施例

(A) 担体組成物製造の一般的な方法

(A)1. NCOプレポリマーの製造

NCOプレポリマーを公知の方法により混合装置において表1に記載した出発成分を約2〜3時間にわたって約70〜90℃の温度で計算されたNCO含有分が得られるまで加熱することによって製造する。組成物については表1を参照されたい。

表 / 実施例 / ～8 についての NCO プレポリマ (PP) の組成および特定

種類	粘度 mPas/25℃	%NCO	イソシアネート 量/種類	ポリエーテルポリオール 量/種類	NM	DMS	IQU
KI-PP-A	12,500	5.1	16.6 TDI	80.4 PHILV	1.5	1.5	120
KIO-PP-B	6,400	5.3	19.1 TDI	57.1 PHILV 19.0 PHOBL	2.4	2.4	200
KO-PP-C	9,500	5.9	20.0 TDI	41.9 PHOBV 35.0 PHOBL	1.5	1.5	120
O-PP-D	7,800	3.3	11.9 TDI	88.1 PHOBV	-	-	-

種類 = NCO プレポリマ (PP) の特定 (最後の文字、すなわち A～D は単に表示のために用いられている)

K = カチオン性

I = 親水性

O = 疎水性

表 / 記載の量は重量部である。

使用された材料は次の通りである：

使用イソシアネート：

TDI = トルイレンジイソシアネート-2,4-,2,6-異性体混合物 (80 : 20 重量比)

D44R = NCO 含有分 29.8 重量% の比較的高分子量のポリフェニル-ポリメチレン-ポリイソシアネートを含有する 4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネートの製造によって得られる蒸留残渣。

ポリエーテルポリオール：

PHILV = 40 部のプロピレンオキシドおよび 60 部のエチレンオキシドと反応されたトリメチロールプロパンからの親水性の分鎖ポリエーテル、OH 数 26

PHOBV = 80 部のプロピレンオキシド、次いで 20 部のエチレンオキシドと反応されたトリメチロールプロパンからの疎水性の分鎖ポリエーテル、OH 数 28

PHOBL = 1,4-ブタンジオールおよびプロピレンジ

オキシドの疎水性の直鎖ポリエーテル、OH 数 56、

第三級チッ素を有する化合物：

NM = N-メチル-ジエタノールアミン

四級化剤：

DMS = 硫酸ジメチル

PPS = 85% ポリリン酸

イオン化の詳細：

IQU = NCO プレポリマ / 000g 当りのミリ当量単位でのカチオン当量または第三級チッ素当量 (カチオン生成基)

(A)2. 実施例 / ～8 に対応する組成物を製造するための NCO プレポリマの反応 (一般的な記載)

亜炭 / 泥炭および任意の充填剤を所定量の水中で懸濁および / またはぬれさせる。NCO プレポリマを室温で迅速にかつ激しく攪拌することによって導入する。親水性の大きなプレポリマの場合には、反応混合物は数分後 (たとえば / ～3 分後) においてさえも室温で固化する。疎水性のプレポ

リマの場合には混合物は1〜2時間後にも固化しない。反応時間はプレポリマの量に基いて0.1〜0.5重量%の触媒を添加するかおよび/または温水(約80℃)を用いることによって数分間に短縮される。

プレポリマ中にカチオンが形成されていないかまたは(たとえばNCO-プレポリマ中への第三級アミノ基の四級化による形成によって)生成されていない場合には、水性懸濁物に対して計算された量の酸(リン酸が好ましい)を加えてアミン塩を形成させる。亜炭または泥炭を用いる場合にはそれらの中に含まれている腐植酸を塩の形成に用いてポリウレタン腐植酸塩を形成することができる。

このようにして製造された本発明の担体組成物はそれらの組成にしたがって異なる速度で水中において完全に沈降する。

実施例1

担体材料

200 μm以下の粒子に粉碎された残留水分5.2%を含むアーヘン(Aachen)亜炭地帯からの天然

の亜炭67.7重量部を35.2重量部の水中に攪拌混入し、次いで前記の一般的な製造方法によるカチオン性NCOプレポリマKI-PP-A(NCO 5/重量%)の7.5重量部と共に攪拌する。水によって膨潤し、僅かに弾性があり固体状の湿気を呈する物質の形態として担体材料が生成されこれを1.2mm以下の小片に造粒する。この固体状の亜炭-含有カチオン性ポリウレタン(尿素)担体材料は無水状態の担体組成物(計算された無水亜炭および仮定された無水プレポリマからの)の40g中に乾燥亜炭物質32.5gを含有し、したがって充填ポリウレタン(尿素)組成物の乾燥重量を基準として81.25重量%の亜炭を含有する。

次いでこの得られた粒状化担体材料を過剰の水と混合して約24時間で完全に膨潤させそして上方に残った水を傾倒によって除去する。膨潤した担体(充填物-含有ポリウレタン尿素)中およびそれらの間にある水の重量%を示すそこから得られる値をここでは吸水率(WAF)として表わす。

このようにして著しく膨潤された担体材料の形

で生成された粒状化材料の水性懸濁物の固体含有分はこの実施例では懸濁物/ℓ当りについて(浮遊水あるいは上方の水を除く)固体物/40gである。このような懸濁物(浮遊水を除く)/ℓ中における固体物の含有分は懸濁物の乾燥物質(TS-Sと略称)を示す。

著しく膨潤された担体材料の懸濁物(浮遊水を除く)/ℓの重量を懸濁物重量(SGと略称)という。

いわゆる懸濁係数(F4)の値は懸濁物重量(SG)およびその中に含まれる分散物の乾燥物質(TS-S)から得られる。

懸濁係数F4-1の値(F4-1)は懸濁物(膨潤水および担体粒子中あるいはそれらの間の空隙の水の形態)中の水の量(乾燥物を基準とする)を与える。

懸濁係数F4の値は実際には先ず分散物の乾燥重量を決定することによって決定される。次いで分散物(SG)をそれらの中に含まれる乾燥物(TS-S)によって除算する:

$$F4 = \frac{SG}{TS-S}$$

この分散係数F4から本発明の組成物の特性としての以下の式による吸水率(WAF)を決定することができる。

$$WAF = \frac{F4-1}{F4} \cdot 100 (\%)$$

百分比で示されたこの吸水率(WAF)の値は水性懸濁物中で膨潤状態で用いる場合における著しく膨潤した担体組成物の状態の具体的な概念を与える。たとえば実施例1においては、懸濁物の乾燥値は固体分/40gに達する。/ℓ当り1013gの懸濁物重量について懸濁係数を算出することができる。

$$F4 = \frac{1013}{140} = 7.236$$

このように担体組成物の乾燥物質の1重量部が6.236倍の量の水によって前記の膨潤した懸濁物の形態に転化される。すなわち吸水率は

$6.236 \div 7.236 \times 100 = 86.2\%$ である。

組成物をさらに定義するために、以下の条件で種々の異なった処理を行なった後に見掛密度 (g/l) を決定する：

S1. 見掛密度、水切り時：

組成物を24時間大過剰量の水中に懸濁させる。次いで2mmの孔を有する篩にこの膨潤組成物を10cmの高さまで充填し次いで1時間排水させる。篩に残った組成物の量を次いで測定用容器中で計量し1g当りの見掛重量に換算する。

S2. 見掛密度、圧砕時：

S1によって水切りされた担体に1mm篩中で3パールの圧力下を5分間加え、次いで測定用容器中で計量する。1gに換算した後見掛密度S2を決定する。

S3. 見掛密度、乾燥時：

この湿潤な圧砕された組成物を重量が一定になるまで真空下で約1日/10℃で乾燥する。試料を測定用容器中で前記のように計量しそ

して見掛密度を算出する。

前記の実施例においてはこのようにして決定されたS1～S3の値は次の通りである：

S1 (水切り) 515 g/l

S2 (圧砕) 503 g/l

S3 (乾燥) 239 g/l

さらに充分な比較のため以下の係数についても決定することができる。

F1: この体積係数は見掛密度 (水切り時) (S1) の分散物1gの乾燥物質の重量 (TS-S) による商である。

$$F1 = \frac{S1}{TS-S} \quad \text{、実施例1では } F1 = \frac{515}{140} = 3.7$$

F2: この圧砕係数は見掛密度 (圧砕) (S2) の分散物1gの物質の乾燥重量 (TS-S) による商に対応する。

$$F2 = \frac{S2}{TS-S} \quad \text{、実施例1では } F2 = \frac{503}{140} = 3.6$$

F3: この膨潤係数は見掛密度 (水切り時) (S1) の水切り試料1gから水を完全に除いた後に

測定される乾燥物の密度による商である。

$$F3 = \frac{S1}{TS-S1} \quad \text{、実施例1では } F3 = \frac{515}{156} = 3.3$$

体積、圧砕、および膨潤係数は少なくとも2好ましくは少なくとも3そしてより好ましくは少なくとも4とすべきである。前記係数の上限は20より僅かに小さくそして好ましくは15以下である。さらに同一の試料の3種の係数はお互いに行き得るだけ差異のないようにすべきであり、すなわち僅か3倍そして好ましくは僅か2倍である。

実施例2

2-1 担体材料

(i) 200μm以下の大きさに粉碎された残留水分5.2%を含む天然亜炭41.66重量部 (亜炭乾燥物20.0重量部)、

(ii) カチオン性NCOプレポリマ KI-PP-A / 0.0重量部、および

(iii) 式 $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{NH}_2$ に対応するジアミン
 $\begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ | \\ \text{SO}_3\text{Na} \end{array}$
 ノスルホネート0.2重量部が溶解されている水

70.0重量部

から製造方法にしたがってつくられた亜炭-含有両極性 (カチオンおよびアニオンを含有) ポリウレタン (尿素) 組成物。

この担体材料は約66.6重量%の亜炭を含有する。僅かに過剰のカチオンが存在する。

粒状化材料を12mm以下の大きさの小片に粉碎した。TS-S値は112 g/l 懸濁物である。

見掛密度 (g/l) は次の通りである：

水切り時：645 g/l (S1)

圧砕時：505 g/l (S2)

乾燥時：349 g/l (S3)

吸水率 (WAF) および固体含有分の百分比 (FKS%) の値ならびに実施例1～3についての全ての値 (F1～F4) を表2に示す。

実施例3

海砂33.3重量%および亜炭粉末33重量% (乾燥物質基準) を有するカチオン性ポリウレタン (尿素) の担体材料

一般的な方法にしたがって、カチオン性NCOプレ

レポリマ KI-PP-A / 〇重量部、水 7 〇重量部、海砂 / 〇重量部および残留水分 / 〇% を有する亜炭粉末 / 1.25 重量% (水分を含まない亜炭粉末 / 〇.09) を用いてイソシアネートプレポリマ KI-PP-A および海砂 (粒度 300 μm 以下) からカチオン性ポリウレタン (尿素) を製造する。得られた粒状化材料を / 2 mm 以下の大きさに粉碎する。PS-S 値は 845 g/l 分散物、見掛密度は (S1): 645 g/l (水切り); (S2): 566 g/l (粉碎); (S3): 302 g/l (乾燥) である。

実施例 4 - 実施例 1 ~ 3 に対する比較実験 (本発明によらないもの)

4.1 担体材料 (比較例)

イソシアネートプレポリマ KI-PP-A から充填物を用いずに (NCO プレポリマ KI-PP-A / 5 部および水 85 部) カチオン性ポリウレタン (尿素) を製造する。得られた粒状化材料を / 2 mm 以下の大きさに粉碎した後用いる。

4.2 担体材料の意図された生物学的転換方法のための用途:

の 3 : 2 重量比の混合物 (プレポリマ混合物の NCO 基含有分が 4.5 重量%) / 〇重量部、および水 55.3 重量部と反応させる。得られた充填物の大きなポリウレタン (尿素) 担体を大きさが 20 mm 以下の小片状の粒状化材料に粉碎する。水中に懸濁させた際の TS-S は 108 g/l でありそして見掛密度は次の通りである:

水切り時: 586 g/l (S1)

圧砕時: 412 g/l (S2)

乾燥時: 158 g/l (S3)

1 / % の残留水分を含むこの亜炭粉末を完全に乾燥した対応する量の亜炭粉末 (水 / 重量% 以下) によって置換したところ、生物転換方法中で用いた際に実質的に同一の結果が得られる。したがって、この亜炭粉末については乾燥工程によって処理することは実際には必要ではない。さらに完全に乾燥された亜炭粉末の再膨潤および湿潤化は時間を要するとともに複雑である。

例 6

黒色亜炭 40 重量% および無煙炭粉末 28 重量

実施例 4 (比較) による物質はこの担体材料が数週間後でも固定床装置中で浮遊したので攪拌機を備えた装置中で使用せねばならなかった。この材料は流動床装置中では全く使用できない。

実施例 4 の粒状化材料の TS-S 値は 36 g/l である。見掛密度は S1: 520 g/l (水切り); S2: 490 g/l (粉碎) および S3: 219 g/l (乾燥)。

実施例 5

5. 担体材料

亜炭 50 重量% および黒色泥炭 25 重量% (乾燥物基準) を充填されたカチオン性ポリウレタン (尿素) 組成物

前記の方法にしたがって残留水分 / 〇% の 2.247 重量部の亜炭 (亜炭乾燥物質 20 重量部に相当) の粉碎された形態のもの (100 μm 以下) および残留水分が 19% であり、80 重量% のせん維部分を有し 200 μm 以下の大きさに粉碎された 1.235 重量部の黒色泥炭 (黒色泥炭乾燥物 / 〇重量部に相当) をカチオン性プレポリマ KIO-PP-B および非イオン性 NCO プレポリマ O-PP-D

を充填されたカチオン性ポリウレタン (尿素) 組成物

例 5 と同様な黒色泥炭 / 2.3 重量部 (無水黒色泥炭 / 〇重量%)、90 μm 以下の大きさに粉碎された無煙炭粉末 7 重量部、例 5 のカチオン性 NCO プレポリマ混合物 (NCO 4.5%) 8 重量部および水 73 重量部から前記製造方法によって得られたカチオン性ポリウレタン (尿素) 組成物を反応させそして / 2 mm 以下の粒状化材料に粉碎する。水中に懸濁させたときの TS-S 値は 87 g/l である。

見掛密度は次の通りである。

水切り時: 538 g/l (S1)

圧砕時: 408 g/l (S2)

乾燥時: 172 g/l (S3)

例 7

7.1 担体材料

黒色泥炭 50 重量% (乾燥物) を含有するカチオン性ポリウレタン (尿素) 組成物

例 5 と同様な黒色泥炭 24.7 重量部 (無水黒色泥炭 20 重量部に相当)、カチオン性 NCO プレポリマ

リマ KO-PP-C (NCO 5.9 重量% の疎水性 NCO プレポリマ) 2.0 重量部および水 5.6.3 重量部から前記の方法にしたがってカチオン性ポリウレタン組成物を調製して充填度の大きな担体物質を生成しこれを 1.2 mm 以下の大きさに粒状化する。水中に懸濁した際の TS-S 値は 69.3 g/l である見掛密度は次の通りである。

水切り時 : 397 g/l (S1)

圧砕時 : 377 g/l (S2)

乾燥時 : 140 g/l (S3)

例 8

亜炭粉末 8.0 重量% (乾燥物基準) を含有するカチオン性ポリウレタン尿素組成物

残留含水量が 1.1 重量% でありそして粒径が 10 μm 以下であるアーヘン (Aachen) 亜炭地帯からの亜炭粉末 4.5 重量部 (亜炭乾燥物 4.0 重量部に相当)、90℃ の水 4.5 重量部およびジブチルスズジラウレート 0.05 重量部をトラフ状の加熱可能な二重スクリュウ押出機に対してこれと同時に NCO プレポリマ KO-PP-C (NCO 含有分 5.9 重量

%) を加えて連続的に導入した。混合物の反応温度は 60~70℃ でありそして滞留時間は約 5 分間である。その後、直接小片形態 (大きさ 1.2 mm 以下の小片) に生成された実質的に反応した生成物を直ちにあるいは少し時間をおいて水中に懸濁させるとそれらは水中に完全に直ちに沈降する。TS-S 値は 185 g/l である。見掛密度は次の通りである :

S1 : 483 g/l ; S2 : 440 g/l ;

S3 : 266 g/l

(以下 余 白)

表 2 充填度の大きなポリウレタン (尿素) 担体組成物の体積、圧砕および膨潤係数ならびに分散係数、吸水率 (%) および固体含有分 (%)

例	F 1 体積 係数	F 2 圧砕 係数	F 3 膨潤 係数	F 4 懸濁 係数	WAF 吸水率	% FSK 懸濁物 固体含有分
1	3.7	3.6	3.3	7.2	86.1	13.9
2	5.8	4.5	4.4	9.1	89.0	10.9
3	8.0	6.7	5.6	12.0	91.7	8.3
4	14.4	13.6	13.4	28.5	96.5	3.5 (比較実験)
5	5.4	4.4	4.9	9.5	89.5	10.5
6	6.2	4.7	6.0	11.6	91.4	8.6
7	5.4	5.4	3.8	14.5	93.1	6.9
8	2.6	2.4	2.6	6.0	83.3	16.7

WAF 値 (吸水率) の 100 からの差異は懸濁物 (浮遊水を含まない) 中における固体含有分 (FKS %) の % を示す。

特開昭60-210619 (18)

手続補正書 (方式)

昭和60年 5月10日

特許庁長官 志賀 学 殿

以上本発明を説明のためにのみ詳細に記載したが、このような詳細は単に説明のためのみのものであって当業者によれば特許請求の範囲によって制限される場合を除いて本発明の要旨および範囲内から逸脱することなく種々の変形を行なうことが可能なものと理解すべきである。

代理人の氏名 川原田 一 穂

1. 事件の表示 特 願 昭60-9993号
2. 発明の名称 充填物-含有ポリウレタン尿素組成物
およびその製造方法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人


住 所 ドイツ連邦共和国レーヴアークーゼン-
バイエルグエルク (番地なし)

名 称 バイエル・アクチエンゲゼルシャフト

4. 代 理 人

郵便番号 105

住 所 東京都港区愛宕1丁目2番2号第9森ビル8階
(電話 434-2951~3)

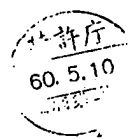
氏 名 (6435) 弁理士 川原田 一 穂 

5. 補正命令の日付 (発送日) 昭和60年4月30日

6. 補正の対象 願書及び明細書の「発明の名称」の欄

7. 補正の内容 別紙の通り

8. 添付書類の目録 訂正願書 1通



補正の内容

先に提出せる明細書の発明の名称

「充填物-含有ポリウレタン (尿素) 組成物およびその製造方法」を、

「充填物-含有ポリウレタン尿素組成物およびその製造方法」と訂正する。

以 上